

51 08 285 015
Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 2. Juli 1949

(Artikel 5. 25)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

411123

AUSGEGEBEN AM
18. DEZEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 859 887

KLASSE 12 0 GRUPPE 19 02

B 7069 W d / 12 0

Dr. Michael Otto †, Ludwigshafen/Rhein-Oppau,
Dr. Heinz Theobald, Ludwigshafen/Rhein und
Dr. Rudolf Melan, Neuhofen (Pfalz)
sind als Erfinder genannt worden

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
(I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft »In Auflösung«),
Ludwigshafen/Rhein

Verfahren zur Herstellung von Vinylfluorid

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 23. November 1941 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 17. April 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 30. Oktober 1952

Die Herstellung von Vinylfluorid aus Acetylen und Fluorwasserstoff bereitet, abgesehen von der Schwierigkeit, die beiden Stoffe überhaupt zur Reaktion zu bringen, auch deshalb besondere Mühe, weil eine vollständige Umsetzung des Acetylens nicht zu erreichen ist und die Siedepunkte des Acetylens und des Vinylfluorids so eng beisammen liegen, daß das Vinylfluorid von dem Acetylen nur schwer zu trennen ist.

Es wurde nun gefunden, daß man Vinylfluorid in technisch vorteilhafter Weise erhält, wenn man Fluorwasserstoff an Vinylchlorid anlagert und aus dem so erhaltenen Fluorchloräthan Chlorwasserstoff abspaltet. Die Anlagerung von Fluorwasserstoff an Vinylchlorid

ist leicht und mit guter Ausbeute durchführbar, wenn mit einem Überschuß an Fluorwasserstoff bei mäßigem Druck gearbeitet wird. Hierbei wird das Vinylchlorid zu etwa 70% in Fluorchloräthan und zu 20% in ein Öl übergeführt. Die Wiedergewinnung des nicht umgesetzten Vinylchlorids und die Trennung der Reaktionsprodukte ist quantitativ möglich. Aus dem Fluorchloräthan kann nun durch kurzes Erhitzen auf höhere Temperaturen, z. B. durch Leiten durch ein Rohr bei schwacher Rotglut oder durch Behandeln mit Alkalilauge, zweckmäßig alkoholischer Alkalilauge, unter Druck bei schwach erhöhter Temperatur Chlorwasserstoff abgespalten werden. Je nach Wahl

der Bedingungen werden 50 bis 70% des Fluorchloräthans in Vinylfluorid und nur ein kleiner Teil in Vinylchlorid verwandelt, während etwa 10 bis 20% unverändert bleiben. Die Reaktionsprodukte sind durch Destillation leicht zu trennen.

Es ist bekannt, daß man durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Vinylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid Äthylendichlorid erhält. Aus diesem wie auch aus Äthylendichlorid kann man bekanntlich durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, z. B. durch Leiten der Dämpfe durch rotglühende Röhre oder durch Behandeln mit wäbrig-alkoholischer Alkalilauge Vinylchlorid herstellen. Auch ist es bekannt, daß man aus 1-Dichlor-2-chlordifluoräthan durch Behandeln mit alkoholischer Alkalilauge 1-Dichlor-2-difluoräthylen erhalten kann. Jene bekannten Reaktionen ließen aber keinen Schluß auf das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zu, da bekanntlich schon zwischen dem Verhalten von Fluor und Chlor gegen organische Verbindungen und auch dem Verhalten von organischen Fluorverbindungen und organischen Chlorverbindungen beträchtliche Unterschiede bestehen. Auch im vorliegenden Fall prägt sich dies beispielsweise schon darin aus, daß man zur Anlagerung von Chlorwasserstoff an Vinylchlorid energische Bedingungen, z. B. Anwendung höherer Temperaturen oder starker Katalysatoren, benötigt, während Fluorwasserstoff sich ohne Anwendung derartiger Hilfsmittel an Vinylchlorid anlagern läßt. Es ist überdies überraschend, daß bei Anwendung halogenwasserstoffabspaltender Maßnahmen auf das Fluorchloräthan im wesentlichen nur Chlorwasserstoff unter Entstehen von Vinylfluorid abgespalten wird. Die bekannte Herstellung von 1-Di-

chlor-2-difluoräthylen könnte keinen Anhaltspunkt dafür liefern, da bei jener Reaktion von dem stark mit Halogen beladenen 1-Dichlor-2-chlordifluoräthan ausgegangen wird und bekanntlich eine Anhäufung von Halogenatomen das Verhalten organischer Verbindungen wesentlich beeinflußt.

Beispiel

In einem Autoklav werden 5 kg Fluorwasserstoff und 10 kg Vinylchlorid unter Erwärmen 4 bis 5 Stunden gerührt, wobei der Druck auf 10 bis 15 Atm steigt. Der Autoklavinhalt wird über eine Natronlauge-wäsche entspannt. Man erhält 9 kg Fluorchloräthan (Kp₇₆₀ = 16°). Das Fluorchloräthan wird mit einer Geschwindigkeit von 1 m/sec durch ein Rohr aus Chromnickelstahl geleitet, in dessen erster Hälfte das Gas auf 500° erwärmt wird und in dessen zweiter Hälfte etwa 600° eingehalten werden. In einem mit Wasser besetzten Turm werden die aus dem Rohr austretenden Dämpfe schnell abgekühlt und wird die abgespaltene Säure entfernt. Dann werden die Dämpfe getrocknet und kondensiert. Durch Destillation gewinnt man aus dem Kondensat 3 kg Vinylfluorid und etwa 1 kg Vinylchlorid.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Vinylfluorid, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Behandeln von Vinylchlorid mit überschüssigem Fluorwasserstoff Fluorchloräthan herstellt und aus diesem durch kurzes Erhitzen auf höhere Temperaturen oder durch Behandeln mit Alkalilauge Chlorwasserstoff abspaltet.